

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 41/24

H01L 41/083



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02159797.9

[43] 公开日 2003 年 7 月 16 日

[11] 公开号 CN 1430291A

[22] 申请日 2002.12.26 [21] 申请号 02159797.9

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

[30] 优先权

代理人 胡 煊

[32] 2001.12.26 [33] JP [31] 2001-394060

[32] 2001.12.26 [33] JP [31] 2001-394061

[71] 申请人 株式会社村田制作所

地址 日本京都府

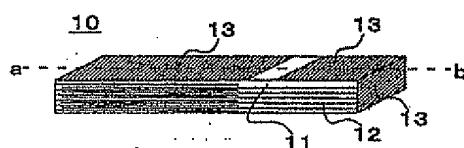
[72] 发明人 加地敏晃 吉野芳正 大宫季武
山田耕市

权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 3 页

[34] 发明名称 层叠型压电陶瓷元件的制造方法

[57] 摘要

本发明提供了压电特性更好、可靠性更佳的压电陶瓷元件的制造方法。该方法具备在含铅元素化合物的压电陶瓷材料的陶瓷生片上涂布含有以银为主成分的合金的导电性浆料后，将该陶瓷生片层叠为层叠体的层叠工序；以及在烧结时的升温过程和保温过程中的氧气浓度在 21 体积% 以上，且降温过程中的氧气浓度在 0.05 体积% 以上、3 体积% 以下的氛围气中烧结该层叠体的的烧结工序。



I S S N 1 0 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 层叠型压电陶瓷元件的制造方法，其特征在于，具备在含铅元素化合物的压电陶瓷材料的陶瓷生片上涂布含有以银为主成分的合金的导电性浆料后，将该陶瓷生片层叠为层叠体的工序；以及在烧结时的升温过程和保温过程中的氧气浓度在 21 体积%以上、且降温过程中的氧气浓度在 0.05 体积%以上、3 体积%以下的氛围气中烧结该层叠体的工序。

2. 层叠型压电陶瓷元件的制造方法，其特征在于，具备在含铅元素化合物的压电陶瓷材料的陶瓷生片上涂布含有以银为主成分的合金的导电性浆料后，将该陶瓷生片层叠为层叠体的工序；对该层叠体进行初次烧结的工序；以及在氧气浓度 10 体积%以下的氛围气中对该层叠烧结体进行再烧结的工序。

3. 如权利要求 2 所述的层叠型压电陶瓷元件的制造方法，其特征还在于，上述氧气浓度在 10 体积%以下的氛围气是以氮气为主成分的氛围气。

4. 如权利要求 2 所述的层叠型压电陶瓷元件的制造方法，其特征还在于，上述对层叠体进行初次烧结的工序是在大气中或氧气浓度高于大气的氛围气中进行的。

5. 如权利要求 2 所述的层叠型压电陶瓷元件的制造方法，其特征还在于，上述再烧结工序中的烧结温度低于上述初次烧结工序中的烧结温度。

6. 如权利要求 5 所述的层叠型压电陶瓷元件的制造方法，其特征还在于，上述再烧结工序中的烧结温度比上述初次烧结工序中的烧结温度低约 20℃～50℃。

层叠型压电陶瓷元件的制造方法

技术领域

本发明涉及压电共振子、压电调节器、压电滤波器、压电蜂鸣器、压电变压器等中使用的压电陶瓷元件的制造方法。特别涉及用以银为主成分的合金作为内部电极的压电陶瓷元件的制造方法。

背景技术

众所周知，在压电共振子、压电调节器、压电滤波器、压电蜂鸣器、压电变压器等中使用的压电陶瓷元件中，为了满足不同的用途，使之结构上没有缺陷、具有较高可靠性的良好元件特性，在最佳条件进行烧结是必不可少的，人们已经进行了不懈的努力。

例如，在特开平2-74566号公报中，揭示了达到烧结温度以前的升温过程中，炉内氛围气保持在氧气浓度50体积%以上，在烧结温度下的保温过程中，炉内氛围气保持在氧气浓度是升温过程的1/2~10体积%的条件下进行烧结的工艺。藉此提出以下方法，即在氧气浓度50体积%以上的高氧氛围气条件下的升温过程中，提高这个时期形成陶瓷的闭气孔内的氧气浓度，在烧结温度下的保温过程中，把氧气浓度控制在升温过程的1/2~10体积%，使上述陶瓷闭气孔内和外部的氧气浓度差变大，从而增大氧气扩散速度，所以由氧化物构成的压电陶瓷烧结致密，可以批量生产。

在特开平4-357164号公报和特开平10-956653号公报等中，全烧结曲线显示在氧气浓度为80体积%以上的氛围气条件下进行烧结的工艺。藉此确定，抑制陶瓷烧结体的空孔和结构缺陷，可以得到致密性好、可靠性高的压电陶瓷元件，特别是压电共振子。

此外，还有不依靠内部电极的种类，全烧结曲线显示在大气中即氧气浓度为约21体积%的氛围气中烧结的工艺，它适用于各种压电陶瓷元件的生产。

但是，在如上所述的压电陶瓷元件一直采用的现有烧结工艺的情况下，存在这样一个问题，即如果烧结内部电极是由以银为主成分的合金组成的未烧结层叠体的时候，内部电极中包含的银会进入到压电陶瓷层中陶瓷颗粒的内部，引起压电陶瓷特性劣化。

因此，本发明的目的就在于提供压电特性进一步提高、可靠性更佳的层叠型压电陶瓷元件的制造方法。

发明内容

为了达到上述目的，本发明的层叠型压电陶瓷元件的制造方法的特征是具备以下 2 道工序，即，在包含压电陶瓷材料的陶瓷生片上涂布含有以银为主成分的合金的导电性浆料后，将该陶瓷生片层叠为层叠体的工序；以及在烧结时的升温过程和保温过程中的氧气浓度在 21 体积% 以上，且降温过程中的氧气浓度在 0.05 体积% 以上、3 体积% 以下的氛围气中对该层叠体进行烧结的工序。

烧结时的降温过程中的氧气浓度限定在 0.05 体积% 以上、3 体积% 以下的理由如下所述。

在 0.05 体积% 以上、3 体积% 以下的氧气氛围气条件下进行烧结时，由于氧气浓度低，升温过程和保温过程中固溶在陶瓷颗粒内的银在降温过程中会在晶粒边界析出，变成接近于固溶前的压电陶瓷的状态，所以不会影响到压电特性和可靠性，因此使压电特性和可靠性得以提高。

但是，超过 3 体积% 的情况下，不能充分发挥前述进入到陶瓷颗粒内部的银在陶瓷晶粒边界析出的效应，所以不能提高压电特性和可靠性。

另外，小于 0.05 体积% 的情况下，压电陶瓷的表面有异相析出，该异相的存在会影响到压电特性和可靠性，所以不能提高压电特性和可靠性。

在烧结时的升温过程和保温过程中氧气浓度限定在 21 体积% 以上的理由如下所述。

在低于 21 体积% 以下时，不能得到充分的烧结，所以可能引起特性下降。

在升温过程和保温过程中，例如钛锆酸铅(PZT)系化合物就是在氧气浓度约 21 体积% 的大气氛围气或氧气浓度约 21 体积% 以上的氛围气条件下烧结而成的。最高温度区的烧结温度是在上述氛围气条件下完成层叠体烧结的温度，具体来说，设定为层叠烧结体的充填密度达到理论密度的 99% 以上的温度。另外，在最高温度区的保持时间也按上述烧结温度的设定思想设定。

钛锆酸铅(PZT)系化合物的升温速度和降温速度都设定在每分钟 1~10°C 的范围内，最高温度区的保持时间设定在 1~10 小时的范围内。

但是，烧结条件并不限于上述条件，可以根据含有铅元素化合物的压电陶瓷材料的种类(组成系)，选择最佳烧结温度、升温速度、保持时间和降温速

度。

另外，作为上述陶瓷生片中的压电陶瓷材料，除了如上所述的钛锆酸铅(PZT)系化合物之外，还包括含有钛酸铅($PbTiO_3$)系化合物、偏铌酸铅($PbNb_2O_6$)系化合物、偏钽酸铅($PbTa_2O_6$)系化合物等的材料。

内部电极用导电性浆料中所含的导体是以银为主成分构成的，银含量为100重量%或钯含量在50重量%以下。

因此，本发明的层叠型压电陶瓷元件的制造方法中，通过在烧结时的升温过程和保温过程中氧气浓度在21体积%以上、且降温过程中氧气浓度为0.05体积%~3体积%的氛围气中同时烧结含有以银为主成分的合金的内部电极和陶瓷层，使在烧结时的升温过程和保温过程中进入粒内的银在降温过程析出于晶粒边界，可改善因银的进入而导致的压电特性的下降，故可以提高压电特性，特别是可提高压电变形常数(d)，充分确保高可靠性。

因此，可制得压电特性和可靠性都更加优异的层叠型压电陶瓷元件。

为了达到上述目的，本发明的层叠型压电陶瓷元件的制造方法的特征是具有以下道工序，即，在含压电陶瓷材料的陶瓷生片上涂布含有以银为主成分的合金的导电性浆料后，将该陶瓷生片层叠为层叠体的层叠工序；对该层叠体进行初次烧结的工序(以下称作正烧结)；以及在氧气浓度10体积%以下的氛围气中再次烧结该层叠烧结体的工序(以下称作再烧结)。

在此，再烧结中的氧气浓度之所以设定在10体积%以下是由于如果超过10体积%，在正烧结中进入陶瓷粒内的银在晶粒边界析出的效果得不到充分发挥，导致压电特性和可靠性不能提高。另一方面，对再烧结中的氧气浓度的下限值虽然没有特别的限定，但如果为0.05体积%，则可得到理想的效果，因烧结条件不同，进一步降低氧气浓度也可以。

关于正烧结，例如，钛锆酸铅(PZT)系化合物是在氧气浓度约21体积%的大气氛围气或氧气浓度约21体积%以上的氛围气条件下烧结而成的。最高温度区的烧结温度设定为在上述氛围气条件下完成层叠体的烧结的温度。具体来说，设定为层叠烧结体的充填密度为理论密度99%以上时的温度。最高温度区的保持时间也按与上述烧结温度相同的设定思想设定。

另外，在正烧结中，温度保持在最高温度区之后，也可以降温到300℃以下，或者暂且冷却至室温，然后实施再烧结。

例如为钛锆酸铅(PZT)系化合物的情况下，正烧结中的升温速度和降温速度都设定在每分钟1~10℃范围内，最高温度区中的保持时间设定在1~10小

时的范围内。

例如为钛锆酸铅(PZT)系化合物的情况下，再烧结在氧气浓度 10 体积%以下的氛围气条件下进行烧结。再烧结中的最高温度区的烧结温度设定为低于正烧结时的最高温度区的烧结温度。例如，为钛锆酸铅(PZT)系化合物的情况下，再烧结的最高温度比正烧结的最高温度低约 20℃~50℃，这是为了防止铅蒸发而造成压电特性下降。

例如，为钛锆酸铅(PZT)系化合物的情况下，再烧结中的升温速度和降温速度都设定在每分钟 1~10℃的范围内，最高温度区的保持时间设定在 1~10 小时的范围内。

但是，正烧结和再烧结的烧结条件并不限于上述条件，可以按含铅元素化合物的压电陶瓷材料的种类(组成体系)不同，选择最佳烧结温度、升温速度、保持时间和降温速度。

作为上述陶瓷生片中的压电陶瓷材料，除了如上所述的钛锆酸铅(PZT)系化合物之外，还包括含钛酸铅($PbTiO_3$)系化合物、偏铌酸铅($PbNb_2O_6$)系化合物、偏钽酸铅($PbTa_2O_6$)系化合物等的材料。

内部电极用导电性浆料中含有的导体是以银为主成分的合金构成的，含银 100 重量%或含钯 50 重量%以下。

上述氧气浓度在 10 体积%以下的氛围气是以氮气为主成分的氛围气。

在该氛围气气体中，除了氮气之外，以不对压电特性产生不良影响为前提，还包含氩气和二氧化碳等惰性气体。

在实施正烧结和再烧结的时候，最好分别使用各自的烧结装置。这是由于这样能对烧结工艺的氛围气进行高精度的控制。

因此，按本发明的层叠型压电陶瓷元件的制造方法，在含有以银为主成分的合金的内部电极中插入陶瓷层而形成层叠型压电陶瓷元件，对上述陶瓷层和上述内部电极同时进行烧结而获得的元件在氧气浓度 10 体积%以下的氛围气中进行再烧结，使烧结时进入陶瓷粒内的银经再烧结工艺析出在晶粒边界，可改善因银进入陶瓷粒内而导致的压电特性的下降，所以能够提高压电特性，充分确保高可靠性。

因此，能够制得压电特性和可靠性都更优异的层叠型压电陶瓷元件。

附图说明

图 1 是表示本发明一个实施例的层叠型压电陶瓷调节器的侧视图。

图 2 是图 1 所示的层叠型压电陶瓷调节器的 a-b 方向的剖视图。

图 3 是本发明制得的喷墨用层叠型压电陶瓷元件的侧视图。

图 4 是表示本发明的实施例 1 和 2 的层叠型压电陶瓷元件的制造方法中的烧结温度和时间关系的曲线图。

图 5 是表示本发明的实施例 3 和 4 的层叠型压电陶瓷元件的制造方法中的烧结温度和时间关系的曲线图。

符号说明：10 为层叠型压电陶瓷调节器，11 为内部电极，12 为外部电极 13 为压电陶瓷，30 为喷墨用层叠型压电陶瓷元件，31 为压电陶瓷，32 为内部电极，33 为外部电极。

具体实施方式

以下，通过图 4 和实施例，以作为本发明的层叠型压电陶瓷元件的一个例子的层叠型压电调节器的制造方法为例，对本发明的实施方式进行详细说明。

实施例 1

首先准备 Pb_3O_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 $SrCO_3$ 作为初始原料。然后，为了得到组成为 $Pb_{0.98}Sr_{0.02}(Zr_{0.45}Ti_{0.55})O_3$ 的压电陶瓷组成物，称量上述原料，用球磨机进行湿法混合。再将上述混合物进行脱水、干燥，在 800℃ 下煅烧 2 小时，经粉碎得到煅烧粉末。

然后，在此煅烧粉末中添加丙烯酸系有机粘结剂、有机溶剂和增塑剂等添加剂，用球磨机进行湿法混合，得到浆料。

将此浆料用流延法成型，制成约 40 μm 厚的陶瓷生片。

用网版印刷法在此陶瓷生片上涂布含有比例为 $Ag/Pg=80$ 重量% / 20 重量% 的导体的导电性浆料，使烧结后的厚度为 1.0 ~ 3.0 μm ，干燥后得到形成了内部电极用层的陶瓷生片。

此后，层叠该陶瓷生片，用热压法压接，得到一体化的层叠体。

接着，在大约 500℃ 的温度下先将该层叠体中的粘结剂成分除去，然后使用表 1 所示的烧结曲线和烧结氛围气进行烧结。

升温速度为每分钟 3℃，保温过程的保持时间为 2 小时，降温速度为每分钟 4℃。

表 1 中，带*号的数据是本发明范围以外的数据，除此之外的所有数据都在本发明范围之内的。

表 1

烧结氛围 气条件 No.	氧气浓度条件(单位: 体积%)		
	升温过程 600℃~1050℃	保温过程 1050℃	降温过程 1050℃~300℃
J1*	21	21	5
J2	21	21	3
J3	21	21	1
J4	21	21	0.5
J5	21	21	0.05
J6*	21	21	0.03
J7	90	90	1
J8	90	90	0.5
J9*	21	21	21
J10*	90	90	90
J11*	1	21	21

将此烧结后的层叠体切成规定大小后，涂布外部电极后进行烧结，得到与内部电极进行了电气连接的压电陶瓷元件。

然后，置 60℃ 的绝缘线圈中，施加 4.0kV/mm 的直流电场 60 分钟进行极化处理。在 120~200℃ 的空气中进行 30~60 分钟的老化处理，得到图 1、图 2 所示的作为目标的层叠型压电调节器 10。另外，在图 1 和图 2 中，11 表示内部电极，12 表示外部电极，13 表示压电陶瓷。

求得这些层叠型压电调节器的压电变形系数 $|d_{31}|$ 和压电陶瓷的电阻率 ρ 。其结果列于表 2。

另外， $|d_{31}|$ 是采用激光多普勒振动计测定变形量，算出 31 方向的压电变形系数而求得的。 ρ 是插入了陶瓷层的内部电极间施加 DC50V 的电压 30 秒种时的绝缘电阻，将该绝缘电阻乘以电极面积，再将所得值除以内部电极间的陶瓷层厚度而求得的。

在表 2 中，带*号的数据是本发明范围以外的数据，除此之外的所有数据都在本发明范围之内。

表 2

试样 编号	烧结氛围 气条件	特 性	
		d ₃₁ (10 ⁻¹² C/N)	ρ (10 ⁻¹² Ω·cm)
1	J1*	208	0.40
2	J2	207	6.5
3	J3	211	7.8
4	J4	206	5.4
5	J5	209	6.2
6	J6*	190	0.44
7	J7	210	6.4
8	J8	210	6.5
9	J9*	188	0.55
10	J10*	193	0.58
11	J11*	195	0.54

由表 1、2 可知，本发明范围内的试样 2~5 的压电陶瓷的电阻率 ρ 和压电变形系数 d_{31} 得到了提高。

但是，另一方面还可知在 600°C ~ 1050°C 的升温过程、1050°C 的保温过程以及 1050°C ~ 300°C 的降温过程的烧结温度范围内，全过程都是在氧气浓度 21 体积% 和 90 体积% 的烧结氛围气中的试样 9 和 10，升温过程中的氧气浓度为 1 体积%、保温过程和降温过程的氧气浓度都为 21 体积% 的烧结氛围气的试样编号，与本发明范围内的试样 2~5 相比，压电陶瓷的电阻率 ρ 和压电变形系数 d_{31} 没有充分提高。

这可以认为是由于烧结的降温过程中，氛围气中的氧气浓度降低所得到的效果。

也就是说，在升温过程或者保温过程中，包括本发明范围内的试样 2~5 在内的上述任何情况下，因为都是在氧气浓度为 21 体积% 的高氧气氛围气条件下烧结的，所以层叠型压电调节器的内部电极中所含的银进入到压电陶瓷的粒内，形成和银的固溶体。

保持这一状态不变，在降温过程，如果在本发明范围之外的氧气氛围气条件下烧结，就会有影响到压电特性和可靠性的倾向。

但是，在降温过程中，如果采用本发明的 0.05 体积%以上、3 体积%以下的氧气氛围气条件进行烧结，则因为氧气浓度降低，陶瓷粒内有固溶银在晶粒边界析出，变成与固溶前的压电陶瓷接近的状态，所以不会影响到压电特性和可靠性。

另外，在上述烧结温度范围内，如试样 1 的在升温过程和保温过程中氧气浓度为 21 体积%，且降温过程中氧气浓度为 5 体积%的烧结氛围气条件下进行烧结的情况与本发明范围内的试样 2~5 的情况比较，可知压电变形系数 d_{31} 大致相同，但压电陶瓷的电阻率 ρ 变低，不能充分确保绝缘性。

这可以认为是由于在降温过程的氧气浓度为 5 体积%的烧结氛围气中，通过如上所述的降低氧气浓度，使已固溶在陶瓷粒内的银在晶粒边界上析出来，影响到压电特性和可靠性的原因。因此，这一条件不理想。

另外，如试样 6 的在升温过程和保温过程的氧气浓度都是 21 体积%，而降温过程的氧气浓度为 0.03 体积%的烧结氛围气条件下进行烧结的情况与本发明内的试样 2~5 的情况比较，压电变形系数 d_{31} 低，而且压电陶瓷的电阻率 ρ 也低，可知压电特性和可靠性都不能充分确保。

这可以认为在降温过程的氧气浓度为 0.03 体积%的烧结氛围气中，压电陶瓷的表面有异相生成，该异相的存在导致压电特性和可靠性变差。因此，至少可以认为这一条件是不理想的。

另外，如试样 7 和 8 的在升温过程和保温过程的氧气浓度都为 90 体积%，降温过程的氧气浓度为 0.5 体积%以上、1 体积%以下的烧结氛围气条件下进行烧结的情况，压电陶瓷的电阻率 ρ 提高，压电变形系数 d_{31} 低也保持在同等水平。

也就是说，得到了与上述试样 2~5 具有同等水平的特性。

如上所述，通过满足降温过程的氧气浓度 0.05 体积%以上、3 体积%以下的烧结氛围气条件，而且满足升温过程和保温过程的氧气浓度都在 21 体积%以上的烧结氛围气条件，能够提高压电特性和可靠性。

实施例 2

首先准备 Pb_3O_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 NiO 和 Fe_2O_3 作为初始原料。然后，为了得到含有作为主成分的 99 重量% 的 $Pb_{1.00}\{Ni_{1/3}Nb_{2/3}\}_{0.40}Zr_{0.25}Ti_{0.35}\}O_3$ 和作为添加物的 1 重量% 的 Fe_2O_3 的压电陶瓷组成物，称量上述原料，用球磨机进行湿法混合。

再将上述混合物脱水、干燥，在800℃下煅烧2小时，经粉碎得到煅烧粉末。

然后，采用与上述实施例1同样的方法，得到如图1和图2所示的作为目标的层叠型压电调节器10。

求得这些层叠型压电调节器的压电变形系数 $|d_{31}|$ 和压电陶瓷的电阻率 ρ 。其结果列于表3。

另外， $|d_{31}|$ 是采用激光多普勒振动计测定变形量，算出31方向的压电变形系数而求得的。 ρ 是插入了陶瓷层的内部电极间施加DC50V的电压30秒时的绝缘电阻，将该绝缘电阻乘以电极面积，再将所得值除以内部电极间的陶瓷层厚度而求得的。

在表3中，带*号的数据是本发明范围以外的数据；除此之外的所有数据都在本发明范围之内。

表 3

试样 编号	烧结氛围 气条件 No.	特 性	
		$ d_{31} $ (10^{-12} C/N)	ρ (10^{12} Ω·cm)
12	J1*	295	0.35
13	J2	310	8.5
14	J3	309	6.4
15	J4	315	6.6
16	J5	315	5.8
17	J6*	290	0.74
18	J7	306	5.4
19	J8	307	5.8
20	J9*	280	0.49
21	J10*	285	0.63
22	J11*	290	0.46

由表1、3可知，本发明范围内的试样13~16的压电陶瓷的电阻率 ρ 和压电变形系数 d_{31} 都得到了提高。

但是，另一方面还可知在600℃~1050℃的升温过程、1050℃的保温过程以及1050℃~300℃的降温过程的烧结温度范围内，其全过程都是在氧气浓度

21 体积% 和 90 体积% 的烧结氛围气条件的试样 20 和 21，升温过程中氧气浓度为 1 体积%，保温过程和降温过程中氧气浓度都为 21 体积% 的烧结氛围气下的试样 22，与本发明范围内的试样 13~16 相比，压电陶瓷的电阻率率 ρ 和压电变形系数 d_{31} 没有提高很多。

这可以认为是由于烧结的降温过程中，氛围气的氧气浓度降低所得到的效果。

也就是说，在升温过程或者保温过程的阶段，包括本发明范围内的试样 13~16 在内的上述任何情况下，因为都是在氧气浓度为 21 体积% 的高氧气氛围气条件下烧结的，所以层叠型压电调节器的内部电极中所含的银进入到压电陶瓷的粒内，形成和银的固溶体。

保持这一状态不变，在降温过程，如在本发明的范围之外的氧气氛围气条件下烧结，就会有影响压电特性和可靠性的倾向。

但是，在降温过程中，如果采用本发明的 0.05 体积% 以上、3 体积% 以下的氧气氛围气条件下进行烧结，则因为氧气浓度降低，陶瓷粒内有固溶银在晶粒边界析出，变成与固溶前的压电陶瓷接近的状态，所以不会影响压电特性和可靠性。

另外，在上述烧结温度范围内，如试样 12 的在升温过程和保温过程中氧气浓度都为 21 体积%，且降温过程中氧气浓度为 5 体积% 的烧结氛围气条件下进行烧结的情况与本发明范围内的试样 13~16 比较，可知压电变形系数 d_{31} 在同等水平，但压电陶瓷的电阻率 ρ 变低，不能充分确保绝缘性。

这可以认为是由于在降温过程的氧气浓度为 5 体积% 的烧结氛围气中，通过如上所述的降低氧气浓度，使已固溶在陶瓷粒内的银在晶粒边界上析出来，影响到压电特性和可靠性的原因。因此，这一条件不理想。

另外，如试样 17 的在升温过程和保温过程中氧气浓度都为 21 体积%，而降温过程中氧气浓度为 0.03 体积% 的烧结氛围气条件下进行烧结的情况与本发明内的试样 13~16 的情况比较，压电变形系数 d_{31} 低，而且压电陶瓷的电阻率 ρ 也低，可知压电特性和可靠性都不可能充分确保。

这可以认为在降温过程的氧气浓度为 0.03 体积% 的烧结氛围气中，压电陶瓷的表面有异相生成，该异相的存在会影响到压电特性和可靠性。因此，这一条件是不理想的。

另外，如试样 18 和 19 的在升温过程和保温过程氧气浓度都是 90 体积%，降温过程氧气浓度为 0.5 体积% 以上、1 体积% 以下的烧结氛围气条件下进行烧

结的情况，压电陶瓷的电阻率 ρ 提高，压电变形系数 d_{31} 低也保持在同等水平。

也就是说，得到了与上述试样 13~16 具有同等水平的特性。

如上所述，通过满足降温过程的氧气浓度 0.05 体积%以上、3 体积%以下的烧结氛围气条件，而且满足升温过程和保温过程的氧气浓度都在 21 体积%以上的烧结氛围气条件，能够提高压电特性和可靠性。

另外，通过图 5 和实施例，对作为本发明的层叠型压电陶瓷元件的一例的层叠型压电调节器的制造方法的实施方式进行详细说明。

实施例 3

首先准备 Pb_3O_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 $SrCO_3$ 作为初始原料。然后，为了得到组成为 $Pb_{0.98}Sr_{0.02}(Zr_{0.45}Ti_{0.55})O_3$ 的压电陶瓷组成物，称量上述原料，用球磨机进行湿法混合。

再将上述混合物进行脱水、干燥，在 800℃下煅烧 2 小时，经粉碎得到煅烧粉末。

然后，在此煅烧粉末中添加丙烯酸系有机粘结剂、有机溶剂和增塑剂等添加剂，用球磨机进行湿法混合，得到浆料。

将此浆料用流延法成型，制成约 40 μm 厚的陶瓷生片。

用网版印刷法在此陶瓷生片上涂布含有比例为 $Ag/Pd=80$ 重量%/20 重量% 的导体的导电性浆料，使烧结后的厚度为 1.0~3.0 μm ，干燥后得到形成了内部电极用层的陶瓷生片。

然后，层叠该陶瓷生片，用热压法压接，得到一体化的层叠体。

接着，在大约 500℃的温度下，先将该层叠体中的粘结剂成分除去，然后使用表 4 所示的烧结曲线和烧结氛围气进行正烧结和再烧结。

另外，正烧结和再烧结分别在各自的烧结装置上进行，正烧结和再烧结的升温速度都是每分钟 3℃，在最高温度区的保持时间为 2 小时，降温速度为每分钟 4℃。

在表 4 中，带*号的数据是本发明范围以外的数据，除此之外的所有数据都在本发明范围之内。

表 4

烧结 氛围气 条件 No.	烧结 氛围气 (体积%)	正烧结			再烧结		
		升温 过程 600~ 1050°C	保温 过程 1050~ 300°C	降温 过程 1050~ 300°C	升温 过程 600~ 1030°C	保温 过程 1030~ 300°C	降温 过程 1030~ 300°C
J1	氧气	21	21	21	0.05	0.05	0.05
	氮气	79	79	79	99.95	99.95	99.95
J2	氧气	21	21	21	1	1	1
	氮气	79	79	79	99	99	99
J3	氧气	21	21	21	10	10	10
	氮气	79	79	79	89	89	89
J4*	氧气	21	21	21	21	21	21
	氮气	79	79	79	79	79	79

将再烧结后的层叠体切成规定大小后，涂布外部电极，再进行烧结，得到与内部电极进行了电连接的压电陶瓷元件。

然后，置 60°C 的绝缘线圈中，施加 4.0kV/mm 的直流电场 60 分钟进行极化处理。接着，在 120~200°C 的空气中进行 30~60 分钟的老化处理，得到如图 1 所示的作为目标的层叠型压电调节器 10。图 1 中，11 表示内部电极，12 表示外部电极，13 表示压电陶瓷。

已求得这些层叠型压电调节器的压电变形系数 $|d_{31}|$ 和压电陶瓷的电阻率 ρ 。其结果列于表 5。

$|d_{31}|$ 是采用激光多普勒振动计测定变形量，算出 31 方向的压电变形系数而求得的。 ρ 是插入了陶瓷层的内部电极间施加 DC50V 的电压 30 秒种时的绝缘电阻，将该绝缘电阻乘以电极面积，再将所得值除以内部电极间的陶瓷层厚度而求得的。 $|d_{31}|$ 表示平均值(在表中，记作 AVE)和 3σ (σ 指标准偏差)， ρ 表示平均值。

在表 5 中，带*号的数据是本发明范围以外的数据，除此之外的所有数据都在本发明范围之内。

表 5

试样 编号	烧结氛围 气条件 No.	特 性		
		d ₃₁ (10 ⁻¹² C/N)		ρ (10 ⁻¹² Ω · cm)
		AVE	3 σ	AVE
1	J1	158	16	7.0
2	J2	160	15	6.5
3	J3	156	18	7.2
4*	J4*	130	43	0.83

由表 4、5 可知，在正烧结之后，与大气中即氧气浓度为 21% 的氛围气中再烧结的试样 4 相比较，氧气浓度分别是 0.05 体积%、1 体积%、10 体积% 的各氮气氛围气中再烧结的试样 1、2、3 的压电陶瓷的压电变形系数 d_{31} 以及电阻率 ρ 都提高， d_{31} 的特性分散性也降低。

这可以认为主要是在再烧结的氛围气中，降低了氧气浓度所致。

也就是说，这是由于烧结时进入到粒内的银在再烧结过程中在晶粒边界析出，可改善由于银进入而造成的元件压电特性的下降。

如上所述，作为烧结氛围气的条件，在正烧结后的再烧结工艺中，通过满足氧气浓度在 10 体积% 以下的氮气氛围气条件，可以提高压电特性和绝缘性。

实施例 4

首先准备 Pb_3O_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 和 Sb_2O_3 作为初始原料。然后，为了得到 97 重量% 的 $Pb(Zr_{0.47}Ti_{0.53})O_3$ 中含有作为添加物的 1 重量% 的 Cr_2O_3 和 2 重量% 的 Sb_2O_3 的压电陶瓷组成物，称量上述原料，用球磨机进行湿法混合。再将上述混合物进行脱水、干燥，在 800℃ 下煅烧 2 小时，经粉碎得到煅烧粉末。

然后，在此煅烧粉末中添加丙烯酸系有机粘结剂、有机溶剂和增塑剂等添加剂，用球磨机进行湿法混合，得到浆料。

将此浆料用流延法成型，制成约 80 μm 厚的陶瓷生片。

用网版印刷法在此陶瓷生片上涂布含有比例为 $Ag/Pd=80$ 重量% / 20 重量% 的导体的导电性浆料，使烧结后的厚度为 1.0 ~ 3.0 μm ，干燥后得到形成了内

部电极用层的陶瓷生片。

此后，层叠该陶瓷生片，用热压压接，得到一体化的层叠体。

接着，在大约 500℃ 的温度下，先将该层叠体中的粘结剂成分除去，然后使用表 6 所示的烧结曲线和烧结氛围气进行正烧结和再烧结。

另外，正烧结和再烧结分别在各自的烧结装置上进行，正烧结和再烧结的升温速度都是每分钟 3℃，在最高温度区的保持时间为 2 小时，降温速度均为每分钟 4℃。

在表 6 中，带*号的数据是本发明范围以外的数据，除此之外的所有数据都在本发明范围之内。

表 6

烧结 氛围气 条件 No.	烧结 氛围气 (体积%)	正烧结			再烧结		
		升温 过程 600～ 1000 1000℃	保温 过程 1000 ℃	降温 过程 1000～ 970℃ 300℃	升温 过程 600～ 970℃	保温 过程 970℃	降温 过程 970～ 300℃
J1	氧气	21	21	21	0.05	0.05	0.05
	氮气	79	79	79	99.95	99.95	99.95
J2	氧气	21	21	21	1	1	1
	氮气	79	79	79	99	99	99
J3	氧气	21	21	21	10	10	10
	氮气	79	79	79	89	89	89
J4*	氧气	21	21	21	21	21	21
	氮气	79	79	79	79	79	79

将再烧结后的层叠体切成规定大小后，涂布外部电极，进行烧结得到与内部电极进行了电连接的层叠型压电调节器。

然后，置 60℃ 的绝缘线圈中，施加 4.0kV/mm 的直流电场 60 分钟进行极化处理。接着，在 120～200℃ 的空气中进行 30～60 分钟的老化处理，与实施例 3 同样，得到如图 1 所示的作为目标的层叠型压电调节器 10。

采用阻抗分析仪测定上述层叠型压电调节器的电气机械结合系数 K_{31} 和机

械品质系数 Qm_{31} 。

ρ 是插入了陶瓷层的内部电极间施加 DC50V 的电压 30 秒种时的绝缘电阻，将该绝缘电阻乘以电极面积，再将所得值除以内部电极间的陶瓷层厚度而求得的。

其结果列于表 7 中。 K_{31} 、 Qm_{31} 、 ρ 值都是平均值(表中记作 AVE)。

在表 7 中，带*号的数据是本发明范围以外的数据，除此之外的所有数据都在本发明范围之内。

表 7

试样 编号	烧结氛围 气条件 No.	特 性		
		$K_{31}(\%)$	$Qm_{31}(\Omega)$	$\rho (10^{-12} \Omega \cdot \text{cm})$
		AVE	AVE	AVE
5	J1	30.0	420	6.8
6	J2	30.4	430	6.9
7	J3	30.1	440	7.5
8*	J4*	28.6	380	0.63

由表 6、7 可知，在正烧结之后，与大气中即氧气浓度为 21% 的氛围气中再烧结的试样 8 相比较，氧气浓度分别是 0.05 体积%、1 体积%、10 体积% 的各氮气氛围气中再烧结的试样 5、6、7 的层叠型压电调节器的电气机械结合系数 K_{31} 和机械品质系数 Qm_{31} 以及电阻率 ρ 都有所提高。

这可以认为主要是在再烧结的氛围气中，降低了氧气浓度所致。

也就是说，这是由于烧结时进入到粒内的银在再烧结过程中在晶粒边界析出，改善了由于银进入而造成的元件的压电特性下降的缘故。

如上所述，作为烧结氛围气的条件，在正烧结后的再烧结工艺中，通过满足氧气浓度在 10 体积% 以下的氮气氛围气条件，可以提高压电特性和绝缘性。

另外，虽然在上述实施例中仅就层叠型压电陶瓷调节器的情况进行了说明，但本发明并不限于这种情况，它适用于利用压电效应的压电共振子、压电滤波器、压电蜂鸣器和压电变压器等所有层叠型压电陶瓷元件。图 3 表示应用本发明制得的喷墨用层叠型压电陶瓷元件 30 的侧视图。31 表示压电陶瓷，32 表示内部电极，33 表示外部电极。

如上所述，按照本发明的层叠型压电陶瓷元件的制造方法，在烧结时升温过程和保温过程的氧气浓度在 21 体积%以上，降温过程的氧气浓度为 0.05 体积%以上、3 体积%以下的氛围气中同时烧结含有以银为主成分的合金的内部电极和陶瓷层，使烧结时升温过程和保温过程进入到粒内的银在降温过程中在晶粒边界析出，改善了由于银进入造成的压电特性的下降，可以提高压电特性，特别是压电变形系数(d)，充分确保高可靠性能。因此，能够得到压电特性和可靠性更加优异的层叠型压电陶瓷元件。

按照本发明的层叠型压电陶瓷元件的制造方法，在含有以银为主成分的合金的内部电极中插入陶瓷层而形成层叠型压电陶瓷元件，对上述陶瓷层和上述内部电极同时进行烧结而获得的元件在氧气浓度 10 体积%以下的氛围气中进行再烧结，使烧结时进入陶瓷粒内的银经再烧结工艺析出在晶粒边界，可改善因银进入陶瓷粒内而导致的压电特性的下降，所以能够提高压电特性，充分确保高可靠性。

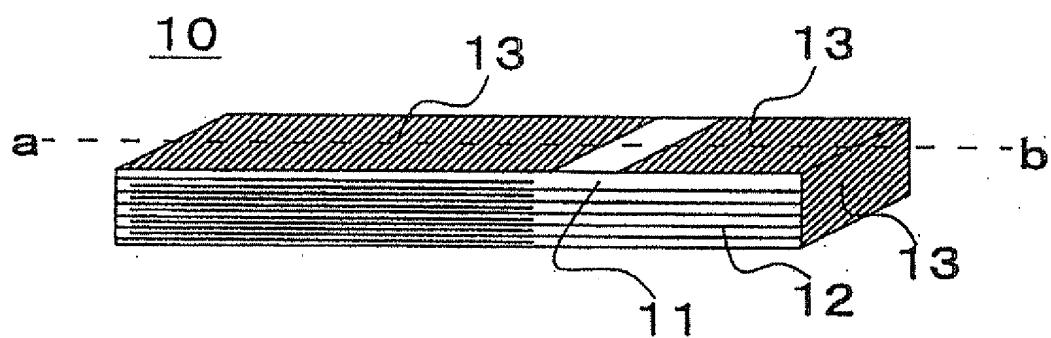


图 1

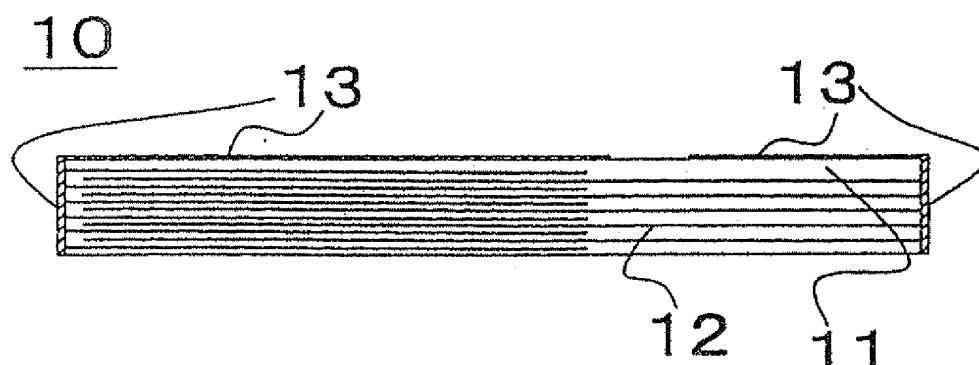


图 2

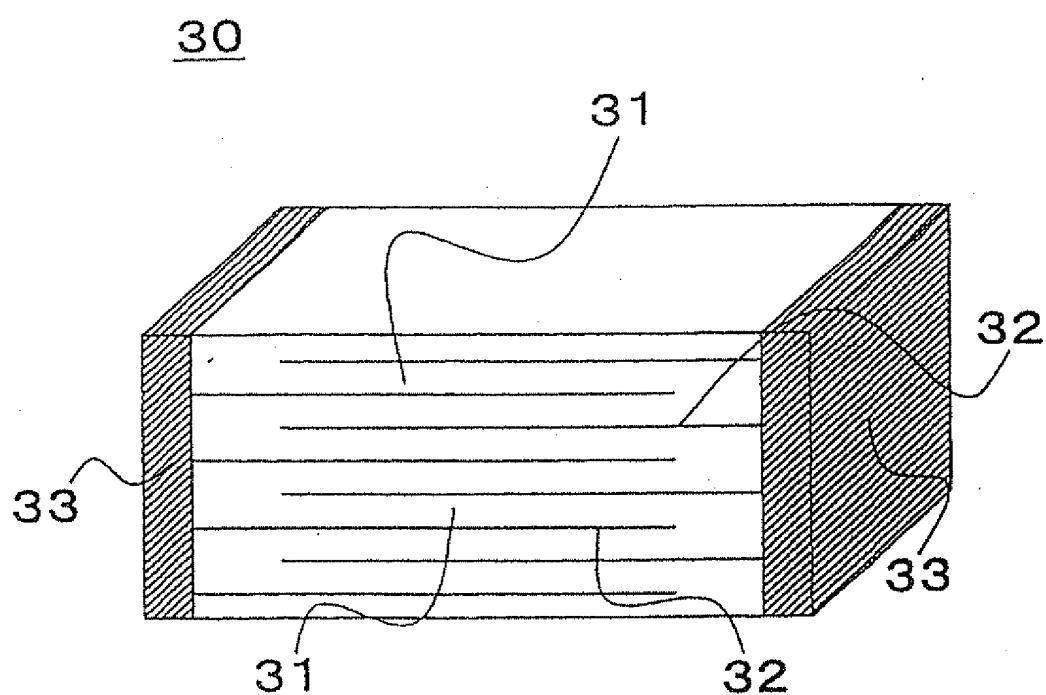


图 3

